بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۲-۱۴ بهمن ۱۴۰۰

ساخت دو مرحله‌ای شیشه‌های کلوئیدی متشکل از میکروکرات PMMA با قطرهای مختلف با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد

ملیحه سادات، عرب جعفری، فرزانه، بیات، کاظم، جمشیدی قلعه
گروه فیزیک، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران،
arabjafary@gmil.com, f.bayat@azaruniv.ac.ir, k-jamshidi@azaruniv.ac.ir

چکیده - در این مقاله، شیشه‌های کلوئیدی که متشکل از میکروکرات پلیمری پلی متیل متاکریلات (PMMA) با شعاع‌های متفاوت هستند، ساخته شد. برای این کار، ابتدا ذرات کلوئیدی هم اندازه PMMA با قطر ۲۴۶ نانومتر، ساخته شده با استفاده از روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون، به عنوان پلیمر اولیه برای ساخت ذرات کلوئیدی متشکل ازکرات با اندازه‌های مختلف، با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد مورد استفاده قرار گرفت. سپس، از روش لایه نشانی تبخیری عمودی که روشی مبتنی بر خودآرایی میکروکرات پلیمری است، برای رشد شیشه‌های کلوئیدی جدید استفاده شد. همچنین، خواص میکروکرات پلیمری با استفاده از طیف سنجی فرابنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت. شیشه‌های کلوئیدی همانند بلورهای کلوئیدی کاربردهای متعددی دارند، برای مثال به عنوان ماسک در لیتوگرافی کلوئیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

کلید واژه- پلیمریزاسیون امولسیون، پلیمریزاسیون سوسپانسیون، شیشه‌های کلوئیدی، لایه نشانی تبخیری عمودی، میکرو کرات پلیمری.

Two-step synthesis of PMMA colloidal glasses using free emulsion polymerization method

Maliheh Sadat, Arab Jafari; Farzaneh, Bayat; Kazem, Jamshidi-Ghaleh
Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz
arabjafary@gmil.com, farzanehbayat84@gmail.com, k-jamshidi@azaruniv.ac.ir

Abstract- In this paper, colloidal glasses of polymethyl methacrylate (PMMA) which contain polymeric microspheres with various diameters are synthesized. To do this, first, the monodisperse colloidal particles of PMMA with a diameter of 246 nm were prepared using the suspension polymerization method. Then, they were used as a primary polymer to make colloidal particles consisting of different sizes using the free emulsion polymerization method. The vertical deposition method, which is a method based on the self-assembly of microspheres, was used for the growth of colloidal glasses. Furthermore, the properties of polymeric microspheres were investigated using UV-Vis spectroscopy. Colloidal glasses similar to colloidal crystals can be applied as templates in colloidal lithography.

Keywords: Colloidal glasses, Free emulsion polymerization method, Polymeric microspheres, Suspension Polymerization, Vertical deposition method.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-07-28]

مقدمه

در سال‌های اخیر، بلورهای کلوئیدی به دلیل کاربردهای متعدد آن‌ها برای ساخت بلورهای فوتونی، آرایه‌های پلاسمونی در مقیاس نانو، حسگرهای نوری زیستی و شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. بلورهای فوتونی ساختارهای متناوب ساخته شده از دو یا چند ماده با ضریب شکست مختلف هستند که از زمان بررسی ریلی در سال ۱۸۸۷ به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بلورهای فوتونی به دلیل دارا بودن خواص اپتیکی ویژه که مهمترین آن‌ها باند گاف فوتونی است دارای کاربردهای متعددی هستند. باند گاف فوتونی به محدوده‌ای از فرکانس‌های فرودی به ساختار اطلاق می‌شود که اجازه‌ی انتشار در ساختار بلور فوتونی را نمی‌یابند. یکی از کاربردهای مهم بلورهای فوتونی به واسطه‌ی دارا بودن باند گاف فوتونی، استفاده از آن‌ها جهت ساخت فیلترهای نوری است. کریستال‌های فوتونی مجموعه‌ای از پراکنده‌سازهای موجاند که به منظور ایجاد الگوی تداخلی در جهت‌های مطلوب بطور منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، شیشه‌های کلوئیدی ساختارهایی مشابه کریستال‌های فوتونی هستند با این تفاوت که قطر عناصر سازنده‌ی آن‌ها غیر یکنواخت است [۲]. این ساختارها، همانند کریستال‌های فوتونی کاربردهای متعددی در ساخت نانو/مایکرو ساختارها در لیتوگرافی کلوئیدی دارند. در این کار، ابتدا از پلیمریزاسیون تعلیق برای سنتز نانو کرات هم اندازه‌ی PMMA استفاده می‌شود. سپس، PMMA بدست آمده به عنوان پلیمر اولیه برای ساخت شیشه‌های کلوئیدی جدید متشکل از کرات پلیمری اندازه‌های مختلف با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد به کار برده می‌شود. در ادامه، با روش لایه نشانی تبخیری عمودی، که یکی از روش‌های خودآرایی است، اوپال مصنوعی ساخته می‌شود و نتایج آنالیزها مورد بحث قرار می‌گیرد.

مواد مورد نیاز آزمایش

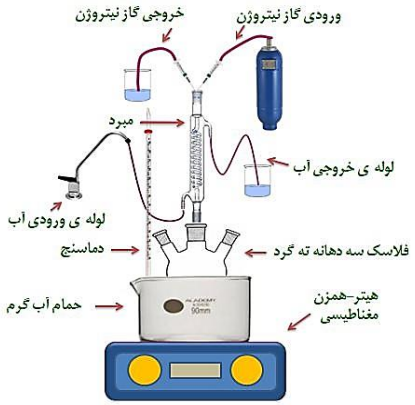
در این‌کار، پتاسیم پرسولفات (KPS, Merck)، متیل متاکریلات (MMA, Merck)، اسید سولفوریک (Merck, 95-98%) ، آب اکسیژنه (Merck,35%) و آب دیونیزه (DI) استفاده شده‌اند.

روش انجام آزمایش

رآکتور مورد استفاده برای سنتز میکروکرات پلیمری به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. به منظور ساخت میکروکرات هم اندازه‌ی PMMA ابتدا، ۱۰۶ میلی لیتر آب دیونیزه به همراه یک مگنت به داخل فلاسک سه دهانه ته گرد اضافه می‌کنیم و تحت جریان گاز نیتروژن قرار می‌دهیم تا به طور کامل اکسیژن زدایی شود. دمای مورد نیاز در این سنتز ۹۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌باشد. سپس ۲۰ میلی لیتر MMA به فلاسک اضافه می‌کنیم. آنگاه ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات (KPS) نسبت به MMA که در ۲۰ میلی لیتر از آب دیونیزه حل شده را به فلاسک اضافه می‌کنیم. مدت زمان واکنش ۴۵ دقیقه می‌باشد. پلیمر بدست آمده را از ورقه صافی عبور داده و با دور ۵۰۰۰ در دقیقه، به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفیوژ می‌کنیم. پس از آماده سازی بلوک‌های سازنده اوپال مصنوعی، از روش لایه نشانی تبخیر عمودی برای رشد کریستال بر روی لام میکروسکوپ استفاده می‌شود. برای انجام این کار، غلظت ۰.۱۵ wt% از محلول نانو کره PMMA مورد نیاز است تا سوسپانسیون کلوئیدی یکنواخت و پراکنده‌ای داشته باشیم. به منظور رشد خوب کریستال‌ها باید زیرلایه‌ها را آبدوست کرد [۲]. در ادامه،

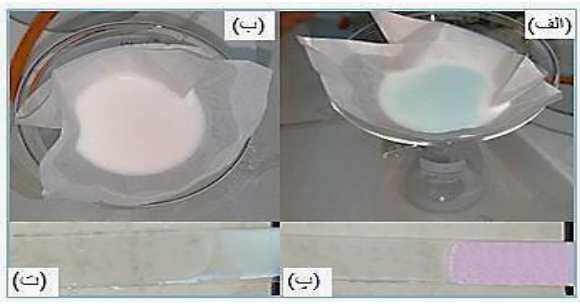
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-07-28]

محلول ۰.۱۵wt% حاوی کرات پلیمری PMMA در داخل بطری شیشه‌ای کوچک به حجم ۱۰ میلی لیتر ریخته شده و زیرلایه‌های شیشه‌ای تمیز به شکل عمودی در داخل بطری‌ها قرار داده می‌شوند. در نهایت، فرآیند تبخیر در داخل آون با دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت انجام می‌شود.



شکل۱: شماتیک رآکتور استفاده شده جهت ساخت میکروکرات پلیمری.

برای ساخت بلورهای کلوئیدی متشکل از اندازه‌های مختلف با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد ، یک میلی لیتر از پلیمر سنتز شده از مرحله‌ی قبل را برداشته و آن را خشک می‌کنیم. وزن پلیمر خشک شده را اندازه گیری می‌کنیم. سپس، محلول با غلظت ۰.۰۳ گرم بر میلی لیتر از آن را تهیه می‌کنیم. ۲۵ میلی لیتر محلول آماده شده را با ۹۰ میلی لیتر آب دو بار یونیزه در فلاسک سه دهانه ته گرد می‌ریزیم. دمای واکنش را در ۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم می‌کنیم. نیم ساعت تحت شارش نیتروژن قرار می‌دهیم. ۰.۲ گرم پتاسیم پروسولفات را در ۵ میلی لیتر آب دو بار یونیزه حل می‌کنیم و به فلاسک اضافه می‌کنیم. سپس، ۲۰ میلی لیتر MMA را با سرعت اضافه می‌کنیم. با گذشت ۴۵ دقیقه تحت چرخش مگنت بر روی دستگاه هیتر-همزن مغناطیسی، ۱۵۰۰ دور بر دقیقه واکنش انجام می‌شود. بعد از سرد شدن محلول آن را از فیلتر عبور می‌دهیم و مانند قبل مراحل سانتیفیوژ را تکرار می‌کنیم. پلیمر اولیه هنگام عبور از صافی در شکل۲ (الف) و ذرات لایه‌نشانی شده بر روی لام شیشه‌ای در شکل۲ (پ) نشان داده شده است. رنگی بودن این ذرات یکنواخت و هم اندازه بودن پلیمر اولیه را تایید می‌کند. رنگ‌ها در اوپال نشات گرفته از ریز ساختارهایی است که به طور مرتب و منظم کنار هم قرار گرفته‌اند و باعث می‌شود که نور از صفحه‌های کره‌ها پاشیده شود. همچنین اندازه شعاع و فاصله‌ی کره‌ها بر فرکانس نور مشاهده شده تاثیر می‌گذارد. شکل۲ (ب) و (ت) نمونه دوم در هنگام عبور از صافی و پس از لایه نشانی را نمایش می‌دهد که به علت وجود کرات با شعاع‌های مختلف، محلول بر روی کاغذ صافی و همین‌طور کریستال رشد داده شده روی زیر لایه، رنگی دیده نمی‌شوند.



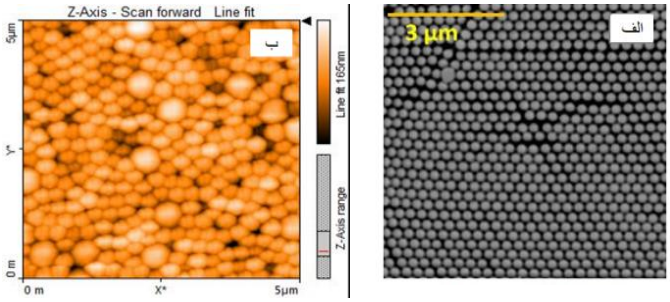
شکل۲ : (الف) و (ب) پلیمر در هنگام عبور از صافی، (پ) و (ت) ذرات کلوئیدی پس از لایه نشانی.

شکل۳ (الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) گرفته شده از اوپال‌های مصنوعی روی لام میکروسکوپی نمونه‌های اولیه‌ی تهیه شده را نمایش می‌دهد. در این شکل، هم اندازه بودن، میکروکرات پلیمری به وضوح قابل مشاهده است که منجر به بروز خواص رنگی بودن کریستال‌های فوتونی ساخته شده با این نمونه‌ها بر روی زیر لایه می‌شود. شکل۳ (الف)، ساختارهای شش وجهی میکرو ذرات پلیمری را به خوبی نمایش می‌دهد.

همان‌طور که از تحقیقات قبلی بدست آوردیم هرچه غلظت آغازگر کمتر باشد، ساختار میکروکرات پلیمری یکنواخت‌تر و اندازه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود [۳]. بنابراین، ما می‌توانیم پلیمرهای اولیه در اندازه‌های مختلف برای ساخت ذرات کلوییدی در چندین اندازه‌ی متفاوت جهت کاربردهای مختلف تهیه کنیم. شکل۳ (ب)، تصویر

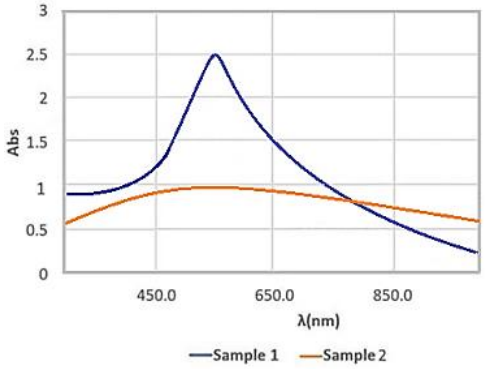
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-07-28]

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است که ذرات



شکل۳ : (الف) تصویر SEM از میکرو ذرات پلیمر اولیه، (ب) تصویر AFM از میکرو ذرات پلیمری نمونه دوم.

کلوئیدی متشکل از اندازه‌های مختلف را به وضوح به تصویر کشیده است.



شکل۴ : طیف جذب میکرو کرات پلیمر اولیه و میکروکرات پلیمر دوم.

اندازه‌ی کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین ذره توسط آنالیز DLS به ترتیب ۱۷۱.۹ نانومتر و ۴۸۶ نانومتر محاسبه شد. می‌توان با استفاده از سانتریفیوژ تا حدودی ذرات بزرگ‌تر را جدا کرد. شکل۴، طیف جذبی اوپال با میکرو کرات پلیمر اولیه (منحنی آبی رنگ) و شیشه‌ی کلوئیدی متشکل از کرات با شعاع‌های متفاوت (منحنی نارنجی رنگ) را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، بیشینه‌ی جذب در پلیمر اولیه در طول موج ۵۵۰ اتفاق افتاده است. برای شیشه‌های کلوئیدی متشکل از کرات با اندازه‌های مختلف، بیشینه جذب برای چند طول موج اتفاق می‌افتد و پهنای طیف جذبی افزایش پیدا می‌کند. هر چه ذرات بزرگتر می‌شوند بیشینه‌ی جذب به طرف طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شود. این جابجایی به دلیل تغییر ثابت شبکه بلوری با تغییرات اندازه‌ی میکرو کرات است. برای محاسبه بیشینه‌ی طول موج جذب، از معادله‌ی تصحیح شده براگ استفاده میکنیم:

$$\lambda_p = 1.633 D_s \left[n_s^{\,2} f + n_v^{\,2} (1-f) \right]^{1/2} \qquad (۱)$$

که در آن λ_p و D_s به ترتیب بیشینه‌ی طول موج و قطر کره‌ها می‌باشد. n_s ضریب شکست کره‌ها که مقدار آن برای PMMA، ۱.۴۹ است و n_v ضریب شکست فضاهای خالی می‌باشد که در این کار هوا است. f کسر پر شدگی است که برای ساختار FCC، ۰.۷۶ می‌باشد. بنابراین مقدار بیشینه‌ی طول موج برای ذرات با اندازه‌ی ۴۸۶ و ۱۷۱.۹ نانومتر به ترتیب در طول موج ۱۱۰۱و ۳۸۹ نانومتر اتفاق می‌افتد که پهن بودن پیک جذبی نمونه‌ی دوم در نتایج تجربی را توجیه می‌کند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، شیشه‌های کلوئیدی حاوی میکروکرات با اندازه‌های مختلف در دو مرحله با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد ساخته شد. این روش مبتنی بر استفاده از پلیمرهای کروی هم اندازه به عنوان پلیمر اولیه جهت ساخت شیشه‌های کلوئیدی مختلف بود. میکروکرات پلیمری ساخته شده جهت رشد بلورهای فوتونی اوپال بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای به روش لایه نشانی تبخیری عمودی به کار گرفته شد. مطالعه‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیرویی اتمی (AFM)، ساخت شیشه‌های کلوئیدی را تایید می‌کنند.

مرجع‌ها

[1] Li, Fan, David P. Josephson, and Andreas Stein. "Colloidal assembly: the road from particles to colloidal molecules and crystals." *Angewandte Chemie International Edition* 50.2 (2011): 360-388.

[2] D. A. Weitz, “Colloidal Glasses,” Glasses and Grains, pp. 25–39, 2011.

[۳] عرب جعفری، ملیحه سادات: بیات، فرزانه: جمشیدی قلعه، کاظم «اثر غلظت آغازگر پلیمریزاسیون در ابعاد میکرو کرات پلیمری PMMA به عنوان عناصر سازنده‌ی بلورهای فوتونی اوپال»؛ *کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، جلد۲۶*، زمستان ۱۳۹۸.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-07-28]